PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-315350

(43)Date of publication of application: 16.11.1999

(51)Int.CI.

C22C 38/00

C22C 38/40

(21)Application number: 11-073682

(71)Applicant : UGINE SAVOIE IMPHY

(22)Date of filing:

18.03.1999

(72)Inventor: HAVETTE ETIENNE

(30)Priority

Priority number: 98 9803263

Priority date: 18.03.1998

Priority country: FR

(54) AUSTENITIC STAINLESS STEEL FOR WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an austenitic stainless steel for wire manufacture, usable in the field of wire drawing to \leq 0.3 mm diameter and the field of parts to be exposed to fatigue.

SOLUTION: In this steel, residual elements are controlled so that this steel has a composition containing, by weight, $5 \times 10-3$ to $200 \times 10-3\%$ of carbon, $5 \times 10-3$ to $400 \times 10-3\%$ of nitrogen, 0.2 to 10% of manganese, 12 to 23% of chromium, 0.1 to 17% of nickel, and 0.1 to 2% of silicon and oxide inclusions are contained, in the form of a glass mixture, in the weight proportions of 40-60% SiO2, 5-50% MnO, 1-30% CaO, 0-4% MgO, 5-25% Al2O3, 0-4% Cr2O3, and 0-4% TiO2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-315350

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁶

酸別配号

FΙ

301Y

C 2 2 C 38/00 38/40 301

C 2 2 C 38/00

38/40

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-73682

(22)出願日

平成11年(1999) 3月18日

(31) 優先権主張番号 9803263

(32)優先日

1998年3月18日

(33)優先権主張国

フランス (FR)

(71) 出願人 594114396

ユージヌーサポワ イムフィ

フランス国 73400 ユージヌ アヴニュ

ポール ジロ(番地なし)

(72) 発明者 エチエンヌ アヴェット

フランス国 73200 メルキュリ ルゥト

デ プロン ロティスマン レ シャル

ミーユ 134

(74)代理人 弁理士 越場 隆

(54) 【発明の名称】 ワイヤ用オースナイト系ステンレス鋼

(57)【要約】

【課題】 直径0.3mm以下に伸線する分野および疲労に 曝される部品の分野で使用可能なワイヤ製造用のオース テナイト系ステンレス鋼。

【解決方法】 重量組成: 5×10⁻³ %≤炭素≤200×10 -3 %、5×10-3 %≦窒素≦400×10-3 %、0.2%≦マンガ ン≤10%、12%≤クロム≤23%、0.1%≤ニッケル≤17 %、0.1%≦シリコン≦2%を有し、酸化物介在物を重量 比: 40%≤SiOz≤60%、5%≤MnO≤50%、1%≤CaO≤3 0%, $0\% \leq Mg0 \leq 4\%$, $5\% \leq A1_2 O_3 \leq 25\%$, $0\% \leq Cr_2 O_3 \leq$ 4%、0%≦TiO₂≦4%でガラス混合物の形で含むように 残留元素を制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径0.3mm以下まで伸線される分野および疲労に曝される部品の分野で使用可能なワイヤを製造するための下記重量組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼:

5×10⁻³ %≤炭素≤200×10⁻³ % 5×10⁻³ %≤窒素≤400×10⁻³ %

0.2%≦マンガン≦10%

12%≦クロム≦23%

0.1%≦ニッケル≦17%

0.1%≦珪素≦2%

残留元素は下記範囲:

0%≦硫黄≦100×10⁻¹ %

40×10⁻¹ ≤全酸素≤120×10⁻¹ %

0%<アルミニウム≦5×10 %

0%≦マグネシウム≦0.5×10⁻¹ %

0%<カルシウム≦5×10⁻¹ %

0%≦チタン≦4×10⁻¹ %

内に制御され、残部は鉄と製造に起因する不純物であり、酸化物介在物は下記重量比:

 $40\% \le Si0_2 \le 60\%$

5%≦Mn0≤50%

1%≦Ca0≦30%

0%≦Mg0≦4%

 $5\% \leq A1_2 0_3 \leq 25\%$

 $0\% \le Cr_2 O_3 \le 4\%$

 $0\% \leq \text{Ti} \Omega_z \leq 4\%$

でガラス混合物の形で含まれ、介在物を構成する酸化物は下記関係式:

 $%Cr_2 O_3 + %TiO_2 + %MgO < 10%$

満足する。

【請求項2】 硫黄含有率が50×10⁻⁴ %以下である請求項1に記載の鋼。

【請求項3】 3%以下のモリブデンをさらに含む請求項1に記載の鋼。

【請求項4】 4%以下の銅をさらに含む請求項1に記載の鋼。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は直径0.3mm以下まで伸線される分野および疲労に曝される部品の分野で用いるのに適した介在物特性を有するワイヤ製造用のオーステナイト系ステンレス鋼に関するものである。

[0002]

【従来の技術】少なくとも10.5%のクロムを含む鉄合金 換言すれば、この料をステンレス鋼とよび、この鋼の組成の一部を成す他の 競が極めて広いため 元素によってその構造および性質が変化する。オーステナナイト系ステンレス鋼は所定の組成を有し、オーステナイト組織は加工後急冷熱処理することによって生成す 率範囲で規定される。体心立方型の金属組織構造を有するフェライト相は 50 とを明らかにした。

この鋼の組成の一部に所定の合金元素を加えることによって促進されるということは冶金学で知られている。これら元素はアルファゲン元素とよばれ、クロム、モリブデンおよびシリコン等がある。

【0003】面心立方型の金属組織構造を有するオーステナイト相はガンマージェン元素とよばれる他の元素で促進される。ガンマゲン元素には炭素、窒素、マンガン、銅およびニッケル等が挙げられる。ワイヤ伸線の分野では、直径0.3mm以下のいわゆる微細ワイヤまで細くするためには伸線加工中のワイヤの破断の原因となるような寸法の介在物をステンレス鋼が含んでいてはならない

【0004】オーステナイト系ステンレス鋼の製造で は、従来の手段を用いて経済的に大量生産される他の全 ての鋼でも同じであるが、硫化物または酸化物の型の介 在物ができることは避けられない。すなわち、液体状態 のステンレス鋼はその製造法のために酸素および硫黄を 1000ppm以下の含有率で溶液中に含んでいる。そして、 鋼を液体または固体状態で冷却すると酸素元素および硫 20 黄元素の溶解性が低下し、酸化物または硫化物が生成す るエネルギー状態に達し、介在物が生じる。これら介在 物はカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、 マンガンおよびクロムのような酸素と反応し易い合金元 素と酸素元素とを含む酸化物型の化合物を形成し、マン ガン、クロム、カルシウムおよびマグネシウムのような 硫黄と反応しやすい合金元素と硫黄原子とを含む硫化物 型の化合物を形成する。酸化物硫化物型の混合化合物の 介在物が生成することもある。

【0005】ステンレス鋼に含まれる酸素の量は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタンまたはこれらを組み合わせた強力な還元剤を用いて減少させることができるが、これら還元剤はいずれもMgO、Al2O。CaOまたはTiO。を含む介在物を生成することになり、これらはステンレス鋼の圧延条件下で変形不可能な硬い結晶性難溶性物質になる。こうした介在物が存在すると、例えば伸線加工中のワイヤが破断するという問題が生じ、このステンレス鋼で製造した製品が疲労破壊するという問題が生じる。

【0006】フランス国特許第95 04 782号にはワイヤ 伸線分野および疲労に曝される部品の分野で使用可能な ワイヤ製造用のオーステナイト系ステンレス鋼の処理方法が開示されている。このステンレス鋼は、組成にも依 存するが、一般に伸線加工中のワイヤ破断数および疲労耐久性の点で信頼性がないということが分かっている。 換言すれば、この特許出願に記載の鋼組成は介在物の定義が極めて広いため、完全に満足できるものではない。 本発明者は、ワイヤ伸線加工および疲労耐久性を最適化 し且つ信頼できる性能が得られる特定の残留元素の含有率範囲で規定される閉じられた領域が介在物にはあることを明らかにした

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、直径 0.3mm以下のワイヤ伸線分野および疲労に曝される部品 の分野で使用可能な、所定介在物純度を有するオーステ ナイト系ステンレス鋼を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の対象は下記重量 組成:

5×10⁻³ %≤炭素≤200×10⁻³ % 5×10⁻³ %≦窒素≤400×10⁻³ %

0.2%≦マンガン≦10%

12%≤クロム≦23%

0.1%≦ニッケル≦17%

0.1%≤珪素≤2%

を有し、残留元素は下記範囲:

0%≦硫黄≦100×10⁻¹ %

40×10⁻¹ ≤全酸素≤120×10⁻¹ %

0%<アルミニウム≦5×10⁻¹%

0%≦マグネシウム≦0.5×10⁻¹%

0%<カルシウム≦5×10⁻¹ %

0%≦チタン≦4×10⁻¹ %

内に制御され、残部は鉄と製造に起因する不純物であ り、

【0009】酸化物介在物は下記重量比:

 $40\% \le Si0_z \le 60\%$

5%≦Mn0≦50%

1%≦Ca0≦30%

0%≦Mg0≦4%

 $5\% \leq A1_2 0_3 \leq 25\%$

 $0\% \le Cr_2 O_3 \le 4\%$

 $0\% \leq \text{Ti} \Omega_2 \leq 4\%$

でガラス混合物の形で含まれ、

【0010】介在物を構成する酸化物は下記関係式: $%Cr_2 O_3 + %TiO_2 + %MgO < 10%$

を満足するオーステナイト系ステンレス鋼にある。 [0011]

【発明の実施の形態】本発明の他の特徴は下記の点にあ る:

- 鋼組成が50×10⁻¹ %以下の硫黄を含む。 1)
- 2) 鋼組成がさらに3%以下のモリブデンを含む。
- 鋼組成がさらに4%以下の銅を含む。 3)

【0012】本発明の鋼は重量組成で、5×10⁻³%~200 ×10⁻³ %の炭素と、5×10⁻³ %~400×10⁻³ %の窒素と、 0.2%~10%のマンガンと、12%~23%のクロムと、0.1 %~17%のニッケルと、0.1%~2%の珪素とを含み、残 留元素は重量組成で0%~100×10⁻⁴ %の硫黄と、40×10 [']~120×10^{-'}%の全酸素と、0%~5×10^{-'}%のアルミ ニウムと、0%~0.5×10⁻¹ %のマグネシウムと、0%~5 ×10⁻¹ %のカルシウムと、0%~4×10⁻¹ %のチタンとに 制御し、残部は鉄と製造に起因する不純物であり、

【0013】酸化物介在物は下記重量比:

40% ≤Si0₂ ≤60%

5%≤Mn0≤50%

1%≦Ca0≦30%

0%≦Mg0≤4%

 $5\% \leq A1_2 O_3 \leq 25\%$

 $0\% \le Cr_2 O_3 \le 4\%$

 $0\% \leq \text{Ti} 0_z \leq 4\%$

でガラス混合物の形で含まれ、介在物を構成する酸化物 10 は下記関係式を満足する:

 $%Cr_2 O_3 + %TiO_2 + %MgO < 10%$

【0014】炭素、窒素、クロム、ニッケル、マンガン および珪素はオーステナイト系ステンレス鋼の生成を可 能にする一般的な元素である。マンガン、クロムおよび 硫黄含有率は所定の組成を有する変形可能な硫化物を生 成するような割合に選択される。珪素およびマンガン元 素の範囲(比率)はSiOzを豊富に含み且つ無視し得ない 量のMnOを含むシリケート型介在物が存在するようなも のにする。オーステナイト系ステンレス鋼の組成にモリ 20 ブデンを3%以下の量で添加して耐腐蝕性を向上させる こともできる。

【0015】本発明鋼の組成に銅を加えて低温変形特性 を改良し、オーステナイトを安定化させることができ る。しかし、銅は鋼を圧延前に再加熱する時の上限温度 を大幅に低下させるので、熱変形が困難になるのを回避 するためにはその含有率は4%以下に制限される。本発 明では、全酸素、アルミニウムおよびカルシウムを上記 範囲にすることによって、Alz Os およびCaOの成分がゼロ でない珪酸マンガン型の介在物が得られる。鋼組成のア 30 ルミニウムとカルシウムの合計含有率は、所望の介在物 が1%以上のCaOと5%以上のAlzO3とを含むようにする。 本発明では全酸素含有率は40~120ppmである。全酸素含 有率が40ppm以下の場合、酸素はマグネシウム、カルシ ウムおよびアルミニウム元素を固定し、SiOz とMnOとを 豊富に含む酸化物介在物は形成しない。全酸素含有率が 120ppm以上の場合には、酸化物組成中に4%以上のCr20a が含まれることになり、結晶化が促進されるので望まし くない。

【0016】カルシウム含有率は、所望の介在物が30% 40 以上のCaOを含有しないように5×10⁻⁴ %以下にする。ア ルミニウム含有率は、所望の介在物が25%以上のAlz Os を含んで結晶化が促進されるのを避けるために5×10⁻¹ %以下とする。従来の経済的な方法で酸化物および硫化 物型の介在物を含む鋼を製造した後、それを精錬し、真 空再溶解法(真空アルゴン再溶解法)または電気スラグ 法等の経済的にはあまり効率の良くない緩やかな再溶解 法を用いて介在物を消失させることも考えられる。この 再溶解法では容器中で液体を沈降分離することによって 既に存在している介在物を性質や組成を変えずに部分的

50 に除去することができる。

【0018】本発明鋼は原則として、その後の全ての鋼製造操作においてガラス質または非晶質の混合物を形成するような酸化物組成の介在物を含む。選択された介在物の粘度は本発明で生成する介在物中での結晶化酸化物粒子の成長を完全に阻害するのに十分な値である。すなわち、酸化物介在物中での短距離拡散がほとんどなく且つ対流移動も大幅に制限される。これらの介在物は鋼に対する熱処理の温度範囲でガラス質の状態を保ち、対応する組成の結晶化介在物より常に低い硬度と弾性率を有する。従って、介在物は、例えば伸線操作中にさらに変形、圧縮および引き延ばされ、介在物付近の応力集中は大幅に軽減され、それによって、例えば疲労による亀裂がなくなり、伸線中に破断が生じる危険も大幅に低下する。

【0019】本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は鋼の圧延温度での粘度が高くなりすぎないように定義された組成を有する酸化物介在物を含むので、圧延条件下 30(一般に800℃~1350℃の温度)における介在物の降伏応力が鋼の降伏応力よりも著しく低くなる。従って、酸化物介在物は圧延中に鋼と同時に変形し、これら介在物は圧延後に完全に伸張し、厚さが非常に小さくなり、5または10μmの薄さになる。その結果、例えば伸線中の破断という問題が回避される。

【0020】本発明では上記介在物がステンレス鋼用電気製鋼所の一般的且つ非常に効率的な製造手段、例えば電気炉、AODまたはVODコンバータ、インラドル冶金法および連続鋳造を用いて製造できる。一般的な鋳造方法では、鋳造直後の製品での介在物の寸法分布はその組成とは無関係であり、圧延前の鋼と同じ寸法と同じ分布の介在物を含んでいる。

【0021】本発明の好ましい特性を有する酸化物介在物は下記重量組成を有する SiO_2 と、MnOと、CaOと、 Al_2O_3 と、MgOと、 Cr_2O_3 と、 TiO_4 と、任意成分としての痕跡量のFeOとを含むガラス質混合物で構成される:

 $40\% \le \text{Si}_{02} \le 60\%$

5%≦Mn0≤50%

1%≦Ca0≦30%

 $0\% \leq Mg0 \leq 4\%$ $5\% \leq Al_2 O_3 \leq 25\%$ $0\% \leq Cr_2 O_3 \leq 4\%$ $0\% \leq TiO_2 \leq 4\%$

【0022】SiO₆含有率が40%以下になると、酸化物介在物の粘度が過度に低くなり、酸化物の結晶成長メカニズムが阻止できなくなる。SiO₆含有率が60%以上になると、非常に硬質で望ましくないシリカ粒子(トリジマイト、クリストバライトまたは石英)が生成する。 $5\%\sim50\%$ のMnO含有率は SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 を含む酸化物混合物の軟化点を大きく低下させ、本発明の鋼に適用される圧延条件下でガラス状態を保つ介在物の生成を促進する。CaO含有率が30%以上の場合、 $CaO \cdot SiO_6$ または(Ca, M n) $O \cdot SiO_6$ の結晶が生成する。MgO含有率が4%以上になると、MgO; $2MgO \cdot SiO_6$; $MgO \circ SiO_6$ または $Al_2O_8 \cdot MgO$ の結晶が生成する。 $CaO \circ SiO_6$ または $Al_2O_6 \cdot MgO$ の結晶が生成する。 $Al_2O_6 \cdot MgO$ の

【0023】Al₂0。含有率が5%以下の場合にはウォラストナイトの結晶が生成し、Al₂0。含有率が25%以上の場合にはムライト、灰長石、コランダム、スピネル、特にAl₂0。 Mg0をたはAl₂0。・Cr₂0。 Mg0・Mn0型またはCa0・6Al₂0。またはCa0・2Al₂0。またはCa0・Al₂0。型のアルミン酸塩またはゲーレナイトが生じる。4%以上のCr₂0。の場合には、Cr₂0。またはAl₂0。·Cr₂0。 Mg0・Mn0、Ca0・Cr₂0。 Mg0・Cr₂0。の硬質結晶が現れる。本発明の1つの態様では、圧延後の製品に見られる硫化物介在物の厚さを5 μ m以下にするために、硫黄含有率は50×10⁻¹%以下でなければならない。すなわち、硫化マンガンおよび硫化クロム型の介在物は本発明条件下で完全に変形可能である。

【0024】酸化物および硫化物型の介在物は細いワイヤの伸線加工および疲労耐性、特に曲げおよび/またはねじりを受ける場合に使用するための性質に望ましくないと一般に見なされている。通常、酸化物型および硫化物型の介在物の集中度は直径5~10mmの棒材の圧延後の圧延方向における艶出し部分を検査して決定する。この結果は介在物純度(proprete inclusionnaire)とよばれ、最終用途に応じた各種の規格がある。

【0025】圧延後のワイヤの艶出し部分に観察される 介在物の長さおよび厚さを測定し、厚さに対する長さの 比である形状因子を定義する。圧延操作中に極めて良く 変形した介在物の形状因子は一般に極めて高く、100以 上であり、結果的に介在物の厚さは非常に小さい。一 方、変形しない、あるいはわずかに変形した介在物の形 状因子は低く、約1であり、結果的に介在物の厚さは大 きいままで、鋳造直後の製品における介在物の初めの寸 法とほぼ同じである。従って、以下の説明では、圧延ワ イヤの使用特性に対する単純で効果的な特性を決定する 基準として、圧延後のワイヤで観察した各介在物の厚さ を採用する。本発明は、非限定的な例として挙げる下記 の説明および添付図面からより明確に理解できよう。図

1は直径5.5mmの圧延ワイヤ中に存在するほとんど変形 していない極めて厚い介在物の一例を示す図。図2は直 径5.5mmの圧延ワイヤ中に存在する極めて良く変形した 介在物の一例を示す図。

【0026】図1および図2は直径5.5mmの圧延ワイヤ の縦方向の艶出し部分に見られるほとんど変形しない極 めて厚い介在物の例と本発明の鋼に含まれる極めて良く 変形した微細な介在物の一例とをそれぞれ示している。 後者の介在物は微細な伸線を直径0.3mm以下のワイヤま たはバネやタイヤ補強材等の疲労に曝される部品で利用 10 する上では有害なものではない。いずれの組成もワイヤ 製造および疲労に曝される部品で許容可能な特性を確実 には満足しない。許容可能な特性に応じて組成が選択さ れ、鋼製造後の残留元素および介在物の組成の両者の点 で介在物の品質基準が規定される。チタン、マグネシウ ムおよび硫黄は残留量中に存在しており、鋼の組成に含*

* 有されないため、介在物の組成に含まれる。

【0.027】[表1]および[表2]に示した 鋼はワイヤの 絞り性および疲労耐性に対する鋼の組成および酸化物介 在物の組成の影響を示している。作業組成とよばれる下 記の基本組成を選択した:

%C	0.072				
%N	0.052				
%Si '	0.771				
%Mn	0.736				
%Cr	18.522				
%Ni	8.773				
%Mo	0.210				
%Cu	0.310				
[0028]					
【表1】					

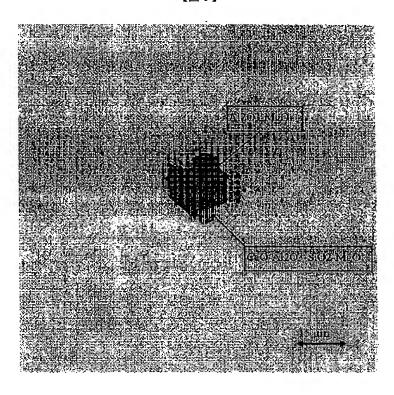
	Ot ppm	17	39	39	53	87	123	71		
	Al ppm	11	5	5	8	7	5	7		
	Ca ppm	4	7	7	6	8	1	2		
	Mg ppm	2	1	1	1	2	0.8	0.4		
	Ti ppm	4	8	8	7	45	2	38 .		
	S ppm	71	47	47	61	27	41	53		
	介在物の種類	<u>[</u>								
	8 SiO ₂	25.6	25.2		29.1	18.6	47.4	9		
	% CaO ·	40.0	41.1		23.1	8.7	1.2	2.9		
	% MnO	0.7		2.5	7.4	8.8	32.3	6.7		
	% Al ₂ O ₃	21.1	28.1	71	27	8.1	7.2	8.8		
	% MgO	12.0	2.6	26.5	4.5	2.6	1.1	0.8		
	% Cr ₂ O ₃	0.1			1.6	6	8.7	7.5		
	% TiO ₂	0.5	3		7.1	44.9	2.1	56.3		
[0029]	※ ※【表2】									
	鋼	-7	8	9	10	11	12			
	O _t ppm	71	95	53	113	43	68			
	Al ppm	4	` 5 ·	3	5	3	3			
	Ca ppm	3	5	3	5	3	2			
	Mg ppm '	0.3	0.4	0.3	0.5	0.2	0.2			
	Ti ppm	2	1	2	3	1	2			
	\$ ppm	13	33	24	38	21	45			
	介在物の種類									
	% SiO ₂	41.2	47.5	41	48.9	40.9	42.4			
	% CaO	14.1	10.1	25.6	7.5	29.2	10.4			
	% MnO	18.3	24.7	10.2	28.1	7.8	15.6			
	% Al ₂ O ₃	17.9	11.6	16.5	8	17.7	23.2			
	% MgO	1.7	1.0	3.1	0.6	2.5	1.6			
	% Cr ₂ O ₃	4	3.8	2	3.6	1.4	3.3			
	% TiO2	2.9	1.3	1.6	3.4	0.5	3.5			
	•									

【0030】[表1]はワイヤの絞り性および耐疲労性の 点で品質が中程度の鋼組成を示している。[表2]は上記 2つの分野で優れた品質が得られる介在物純度を有する 50 本発明の鋼を示している。 【図面の簡単な説明】

【図1】 ほとんど変形しない厚い介在物の画像。

【図2】 本発明の鋼に含まれる介在物の画像。

【図1】



【図2】

